




New gallium, germanium and antimony chalcogenide glass composition

Patent number: FR2771405
Publication date: 1999-05-28
Inventor: GUIMOND YANN; MA HONG LI; ZHANG XIANG HUA;
LUCAS JACQUES
Applicant: UNIV RENNES (FR)
Classification:
- **international:** C03C3/32; C03C4/10
- **european:** C03C3/32B
Application number: FR19970014942 19971127
Priority number(s): FR19970014942 19971127

Also published as:

 WO9928256 (A1)
 EP1034145 (A1)
 EP1034145 (B1)

Report a data error here

Abstract of FR2771405

A glass composition, based on gallium, germanium and antimony chalcogenides and optionally containing a rare earth, a rubidium or cesium halide and/or a metal or metal salt additive, is new. A novel chalcogenide glass composition comprises (in mol%) m% Ga and optionally In, n% Ge, p% Sb and optionally As, z1% S, z2% Se, z3% Te, r% MX, s% Ln and t% additives, where M is Rb and/or Cs, Ln is a rare earth, X is one or more halogens, the additives are metals or metal salts, m = 1 to 15, n = 5 to 35, p = x to 25, z1 + z2 + z3 = 45 to 80, z1 and/or z2 = not zero, z3 = 0 or a number such that $z3V(z1 + z2)$ = less than 0.2, r = 0 to 20, s = 0 to 5, t = 0 to 5 and $(m + n + p + z1 + z2 + z3 + r + s + t) = 100$, with the proviso that, if z1 is greater than z2, then x = 5 and $(z2 + z3)V(z1 + z2 + z3) =$ less than 0.2 and, if z2 is greater than z1, the x = 3 and $(z1 + z3)V(z1 + z2 + z3) =$ less than 0.2.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 771 405

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

97 14942

⑤1 Int Cl⁶ : C 03 C 3/32, C 03 C 4/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.11.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.05.99 Bulletin 99/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE RENNES I Etablis-
sement public à caractère scientifique et culturel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GUIMOND YANN, MA HONG LI,
ZHANG XIANG HUA et LUCAS JACQUES.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : NONY.

⑤4 VERRES A BASE DE CHALCOGENURES, LEUR PREPARATION ET LEUR APPLICATION.

⑤7 Composition vitreuse à base de chalcogénures de
gallium, de germanium et d'antimoine, pouvant contenir en
outre une terre rare, un halogénure de rubidium ou de cé-
sium, et/ ou un adjuvant.

Application notamment à la transmission de l'infrarouge,
la réalisation de barreaux lasers et l'amplification optique.

FR 2 771 405 - A1



L'invention a pour objet de nouveaux verres à base de chalcogénures, leur préparation et leur application notamment dans le domaine de la transmission des rayonnements infrarouges.

On connaissait déjà des systèmes ternaires Ga-Ge-S et Ge-Sb-S ; voir
5 par exemple M. XILAI et al., Proceedings of the XIVth International Congress on glass, New Delhi (1986), p. 118 ; D. Linke et I. Böckel, Z. Anorg. Allg. Chem. 419:97 (1976). Ces systèmes ternaires donnent des verres de stabilité thermique moyenne.

L'invention, qui porte sur la réalisation de verres basés sur des
10 systèmes quaternaires Ga-Ge-Sb-S(ou Se), permet d'obtenir des verres ayant une plus grande stabilité, avec des propriétés thermiques améliorées et notamment une bonne résistance à la dévitrification. Il est ainsi possible d'obtenir des verres sous la forme de barreaux massifs ayant plus de 50 mm de diamètre et plusieurs centimètres de hauteur. Ces verres sont peu coûteux, et présentent
15 de bonnes propriétés thermomécaniques. En particulier, ils sont moulables.

L'invention a donc pour objet une composition vitreuse à base de chalcogénures contenant, en % molaires :

Ga (+ éventuellement In)	m
Ge	n
Sb (+ éventuellement As)	p
S	z ₁
Se	z ₂
Te	z ₃
MX	r
Ln	s
Adjuvants	t

20 dans laquelle :

M représente au moins un métal alcalin choisi parmi Rb et Cs,

Ln représente une terre rare,

X représente au moins un halogène,

les adjuvants sont des additifs constitués par des métaux ou des
25 sels métalliques,

m est un nombre pouvant varier de 1 à 15,

n est un nombre pouvant varier de 5 à 35,

- p est un nombre pouvant varier de x à 25,
 z_1 , z_2 et z_3 sont des nombres pouvant être nuls, tels que la somme $(z_1+z_2+z_3)$ peut varier de 45 à 80,
 l'un au moins des nombres z_1 et z_2 n'est pas nul,
 5 r est un nombre pouvant être nul et au plus égal à 20,
 s est un nombre pouvant être nul et au plus égal à 5,
 t est un nombre pouvant être nul, et au plus égal à 5, représentant le pourcentage molaire des métaux ou des sels métalliques présents dans lesdits adjuvants,
- 10 si $z_1 > z_2$, alors $x = 5$ et $\frac{(z_2+z_3)}{(z_1+z_2+z_3)} < 0,2$,
 si $z_2 > z_1$, alors $x = 3$ et $\frac{(z_1+z_3)}{(z_1+z_2+z_3)} < 0,2$,
 z_3 représente zéro ou un nombre tel que $\frac{z_3}{(z_1+z_2)} < 0,2$,
 et la somme $(m+n+p+z_1+z_2+z_3+r+s+t)$ est égale à 100.
- Dans les verres de l'invention, les métaux sont principalement sous
 15 forme de sels (essentiellement sulfures et sélénures, et éventuellement halogénures dans le cas où les adjuvants en contiennent et/ou dans le cas où r est différent de zéro).
- On sait que les verres contiennent souvent des adjuvants qui peuvent être très divers. Tout élément chimique (à l'exception bien entendu des
 20 éléments expressément mentionnés ci-dessus comme constituants), notamment tout métal (y compris sous forme de sel) est susceptible de constituer un adjuvant utilisable dans les verres de l'invention. Le choix d'éventuels adjuvants peut être effectué par de simples expériences de routine. Parmi les adjuvants, on peut citer notamment K, Ba, Ca, Sr, Bi, Zn et Mo, notamment sous forme de
 25 sels, en particulier sous forme d'halogénures.
- Les terres rares (Ln) sont notamment celles qui présentent des propriétés de fluorescence, et en particulier Dy, Er, Nd, Pr, Yb, Tm et Ho.
- Parmi les verres de l'invention, on citera notamment :
- lorsque In est présent, les verres pour lesquels le rapport molaire $In/Ga+In$ est inférieur à 0,5, ou inférieur à 0,1 ;
 - 30 - lorsque As est présent, les verres pour lesquels le rapport molaire $As/Sb+As$ est inférieur à 0,5, ou inférieur à 0,1 ;

- lorsque T_e est présent, les verres pour lesquels z_3/z_1+z_2 est inférieur à 0,1 ;

- les verres pour lesquels r est différent de zéro ;

- les verres pour lesquels r est au plus égal à 10 ;

5 - les verres pour lesquels t est inférieur à 3, ou égal à zéro.

Parmi les verres pour lesquels z_1 est plus grand que z_2 , on citera en particulier ceux pour lesquels le rapport $(z_2+z_3)/(z_1+z_2+z_3)$ est inférieur à 0,1.

Les verres pour lesquels z_1 est plus grand que z_2 sont transparents
10 dans l'infrarouge, y compris dans les fenêtres atmosphériques 3-5 μm et 8-12 μm , et aussi dans une partie du spectre visible pouvant aller, vers les courtes longueurs d'onde, jusqu'à des longueurs d'onde de l'ordre de 0,5 μm . On a découvert que l'addition de sels de rubidium et/ou de césium, éventuellement en mélange avec un sel de potassium, permet d'agrandir le
15 domaine de transparence de ces verres dans le visible vers des longueurs d'ondes plus courtes, ce qui est particulièrement intéressant pour des systèmes optiques complexes utilisant à la fois l'infrarouge et la lumière visible.

Parmi les verres pour lesquels z_1 est supérieur à z_2 , on citera
20 encore :

- les verres pour lesquels z_2 et/ou z_3 sont égaux à zéro ;

- les verres tels que z_1 est un nombre pouvant varier de 50 à 75 environ ;

- les verres pour lesquels p est au moins égal à 7, ou au moins
25 égal à 8, ou au moins égal à 10 ;

- les verres pour lesquels le nombre m est dans la gamme de 2 à 15, et en particulier de 3 à 15.

Les verres pour lesquels z_2 est supérieur à z_1 sont transparents dans l'infrarouge, y compris dans les fenêtres atmosphériques 3-5 μm et 8-12 μm , et
30 éventuellement dans une partie du visible si des halogénures alcalins MX sont présents. Parmi ces verres, on citera notamment ceux pour lesquels z_2 est un nombre pouvant varier de 45 à 80, et ceux pour lesquels $(z_1+z_3)/(z_1+z_2+z_3)$ est inférieur à 0,2, ou inférieur à 0,1. On citera également ceux pour lesquels l'un au moins des nombres z_1 et z_3 est égal à zéro.

Parmi les verres de l'invention on citera également ceux qui sont exempts d'indium et/ou exempts d'arsenic.

L'invention concerne également un procédé de préparation des verres définis ci-dessus, ce procédé comprenant principalement les étapes consistant : (i) à mélanger les éléments constitutifs Ga, Ge, Sb, S et/ou Se et/ou Te et éventuellement In et As, les adjuvants, les sels de terres rares et les halogénures alcalins, (ii) à chauffer le mélange en tube scellé sous vide, à une température et pendant un temps suffisants pour obtenir un mélange homogène, puis (iii) à refroidir le mélange homogène ainsi obtenu.

Les verres de l'invention peuvent notamment être préparés de la manière indiquée ci-après. On opère dans des conteneurs en matériau chimiquement inerte, par exemple un tube de silice, dans lequel on introduit, dans les proportions souhaitées, les constituants métalliques présents dans le verre, sous forme de métaux, ainsi que le soufre et/ou le sélénium et/ou le tellure. On peut aussi introduire les constituants métalliques, ou une partie d'entre eux, sous forme de sels (principalement sulfures et/ou séléniures, et éventuellement tellurures). Les adjuvants peuvent être ajoutés sous la forme de métaux ou de sels métalliques (halogénures ou éventuellement chalcogénures). Les métaux alcalins Rb et Cs, s'ils sont présents, sont généralement ajoutés sous forme d'halogénures (notamment chlorure, bromure ou iode). Les lanthanides sont ajoutés généralement sous forme de sels (notamment chalcogénures). Les ingrédients sont ajoutés de préférence sous la forme d'un mélange de morceaux ou de poudres. On évacue l'air en établissant le vide dans le tube, puis on scelle le tube, et on le chauffe lentement. La vitesse de montée en température et la température finale de l'étape de chauffage peuvent être déterminées dans chaque cas par des expériences de routine. La vitesse de montée en température est suffisamment lente, par exemple de 60 à 100°C par heure environ, pour que la pression de vapeur des éléments n'ayant pas encore réagi n'augmente pas de façon trop importante, afin d'éviter des risques d'explosion du tube. La température atteinte à la fin de l'étape de chauffage est une température suffisante pour que le produit final soit liquide et homogène. On peut déterminer préalablement par des expériences de routine cette température, en étudiant des échantillons de verre obtenus après chauffage à diverses températures, et en vérifiant si les verres obtenus sont homogènes ou non. L'homogénéité du verre peut être vérifiée par ombroscopie. L'ombroscopie est une méthode consistant à examiner

l'ombre, projetée sur un écran, d'un échantillon poli placé entre cet écran et une source lumineuse ponctuelle.

La température finale atteinte lors de l'étape de chauffage est généralement de l'ordre de 800 à 1000°C environ.

5 On maintient le tube pendant 2 ou 3 heures à cette température finale, puis on le laisse refroidir à température ambiante. On soumet ensuite le tube contenant la composition vitreuse à un recuit à une température voisine de la température de transition vitreuse, celle-ci ayant été déterminée préalablement.

10 Par exemple, on effectue un recuit à 10° en-dessous de la température de transition vitreuse, pendant quelques heures, généralement de 5 à 10 heures environ. On laisse ensuite refroidir, puis on casse le tube de silice pour extraire le barreau de verre obtenu.

15 Si on veut obtenir des fibres, on porte ensuite le barreau à une température supérieure à la température de transition vitreuse et on prépare des fibres par étirage, de façon connue en soi.

20 Si on veut préparer des lentilles optiques, on découpe le barreau de verre en disques que l'on chauffe jusqu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse, et que l'on moule sous forme de lentilles à la température ainsi atteinte.

Les compositions vitreuses de l'invention peuvent être utilisées notamment sous la forme de lentilles optiques utilisables dans les caméras infrarouges, notamment pour des applications en vision ou détection nocturne.

25 Elles sont utilisables également en optique passive, en tant que verres multispectraux, par exemple sous forme de fenêtres ou hublots laissant passer des longueurs d'onde du visible et/ou de l'infrarouge jusqu'à des longueurs d'onde pouvant atteindre 14 μm , selon les compositions.

30 Les compositions vitreuses de l'invention sont en outre étirables sous forme de fibres qui peuvent être utilisées en optique active. Elles permettent, notamment lorsqu'elles sont dopées par des lanthanides, de réaliser des barreaux lasers, ou encore de fournir des fibres optiques utilisables pour l'amplification optique, par exemple aux longueurs d'ondes 1,3 μm ou 1,55 μm .

EXEMPLESExemples 1 à 25

5

En opérant comme indiqué ci-dessus, on prépare des verres ayant les compositions suivantes (en % molaires).

Exemples	Ga	Ge	Sb	S
1	5	20	5	70
2	10	15	5	70
3	10	20	5	65
4	5	25	8	62
5	3	20	10	67
6	5	20	10	65
7	5	30	10	55
8	5	10	10	75
9	5	15	10	70
10	5	35	10	50
11	9	16	10	65
12	10	10	10	70
13	10	20	10	60

Exemples	Ga	Ge	Sb	S
14	10	30	10	50
15	15	10	10	65
16	15	20	10	55
17	15	5	10	70
18	5	10	20	65
19	5	15	20	60
20	5	20	20	55
21	5	23	17	55
22	10	10	20	60
23	10	20	20	50
24	10	15	20	55
25	5	15	25	55

Exemples 26 à 72

De façon analogue, avec les éléments Ga, Ge, Sb et Se, on prépare des verres ayant les compositions suivantes (en % molaires) :

5

Exemples	Ga	Ge	Sb	Se
26	3	20	12	65
27	5	35	5	55
28	5	30	5	60
29	5	25	5	65
30	5	15	5	75
31	5	10	5	80
32	5	5	15	75
33	5	5	25	65
34	5	5	30	60
35	5	15	10	70
36	5	20	25	50
37	5	30	15	50
38	5	10	10	75
39	5	10	20	65
40	5	10	25	60
41	5	20	20	55
42	5	30	10	55
43	5	5	30	60
44	5	23	10	62
45	5	20	10	65
46	5	25	10	60
47	5	15	20	60
48	5	30	10	55
49	7	25	3	65

Exemples	Ga	Ge	Sb	Se
50	10	25	5	60
51	10	15	5	70
52	10	10	10	70
53	10	10	20	60
54	10	15	20	55
55	10	15	15	60
56	10	15	25	50
57	10	25	20	45
58	10	35	10	45
59	7	28	10	55
60	10	20	10	60
61	10	10	10	70
62	10	30	15	45
63	10	35	5	50
64	12	25	3	60
65	12	30	3	55
66	12	20	3	65
67	15	25	5	55
68	15	20	5	60
69	15	15	10	60
70	15	15	15	55
71	15	20	15	50
72	15	25	10	50

Exemples 73 à 83 :

On prépare des verres ayant la composition suivante (en % molaires) :

Exemple 73	Ga ₁	Ge ₂₁	Sb ₁₀	In ₄	S ₆₄
Exemple 74	Ga ₅	Ge ₁₈	Sb ₆	As ₅	S ₆₆
Exemple 75	Ga ₄	Ge ₁₇	Sb ₁₂	S ₆₃	(RbCl) ₄
Exemple 76	Ga _{4,6}	Ge _{18,6}	Sb _{9,3}	S _{60,5}	(CsCl) ₇
Exemple 77	Ga ₅	Ge ₁₆	Sb ₉	S ₆₃	Se ₇
Exemple 78	Ga ₈	Ge ₂₀	Sb ₁₀	S ₅₇	Te ₅
Exemple 79	Ga ₁₀	Ge ₂₅	Sb ₁₅	Se ₄₅	S ₅
Exemple 80	Ga ₇	Ge ₂₅	Sb ₃	Se ₆₀	Te ₅
Exemple 81	Ga ₅	Ge ₁₉	Sb ₁₁	Nd ₁	S ₆₄
Exemple 82	Ga ₅	Ge ₂₀	Sb ₁₀	Er _{0,5}	S _{64,5}
Exemple 83	Ga ₆	Ge ₂₀	Sb ₈	Dy ₁	S ₆₅

REVENDICATIONS

1. Composition vitreuse à base de chalcogénures contenant, en %
molaires :

5

Ga (+ éventuellement In)	m
Ge	n
Sb (+ éventuellement As)	p
S	z_1
Se	z_2
Te	z_3
MX	r
Ln	s
Adjuvants	t

dans laquelle :

M représente au moins un métal alcalin choisi parmi Rb et Cs,
Ln représente une terre rare,
X représente au moins un halogène,
les adjuvants sont des additifs constitués par des métaux ou
des sels métalliques,

10

15

m est un nombre pouvant varier de 1 à 15,
n est un nombre pouvant varier de 5 à 35,
p est un nombre pouvant varier de x à 25,
 z_1 , z_2 et z_3 sont des nombres pouvant être nuls, tels que la
somme $(z_1+z_2+z_3)$ peut varier de 45 à 80,

20

l'un au moins des nombres z_1 et z_2 n'est pas nul,
r est un nombre pouvant être nul et au plus égal à 20,
s est un nombre pouvant être nul et au plus égal à 5,
t est un nombre pouvant être nul, et au plus égal à 5,
représentant le pourcentage molaire des métaux ou des sels métalliques
présents dans lesdits adjuvants,

25

si $z_1 > z_2$, alors $x = 5$ et $\frac{(z_2+z_3)}{(z_1+z_2+z_3)} < 0,2$,

si $z_2 > z_1$, alors, $x = 3$ et $\frac{(z_1+z_3)}{(z_1+z_2+z_3)} < 0,2$,

z_3 représente zéro ou un nombre tel que $\frac{z_3}{(z_1+z_2)} < 0,2$,

et la somme $(m+n+p+z_1+z_2+z_3+r+s+t)$ est égale à 100.

2. Composition vitreuse selon la revendication 1, dans laquelle les adjuvants comprennent au moins un métal choisi parmi K, Ba, Ca, Sr, Bi, Zn
5 et Mo.

3. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle Ln est choisi parmi l'une au moins des terres rares suivantes : Dy, Er, Nd, Pr, Yb, Tm et Ho.

4. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications
10 précédentes, présentant l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- lorsque In est présent, le rapport molaire $In/Ga+In$ est inférieur à 0,5, ou inférieur à 0,1 ;

- lorsque As est présent, le rapport molaire $As/Sb+As$ est inférieur à 0,5, ou inférieur à 0,1 ;

15 - lorsque Te est présent, le rapport z_3/z_1+z_2 est inférieur à 0,1 ;

- r est différent de zéro ;

- r est au plus égal à 10 ;

- t est inférieur à 3 ;

20 - t est égal à zéro.

5. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle z_1 est supérieur à z_2 .

6. Composition vitreuse selon la revendication 5, présentant l'une au moins des caractéristiques suivantes :

25 - le rapport $\frac{(z_2+z_3)}{(z_1+z_2+z_3)}$ est inférieur à 0,1 ;

- z_3 est égal à zéro ;

- z_2 est égal à zéro ;

- z_1 est un nombre pouvant varier de 50 à 75 ;

30 - p est au moins égal à 7, ou au moins égal à 8, ou au moins égal à 10.

7. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle z_2 est supérieur à z_1 .

8. Composition vitreuse selon la revendication 7, présentant l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- le rapport $\frac{(z_1+z_3)}{(z_1+z_2+z_3)}$ est inférieur à 0,1 ;
- z_3 est égal à zéro ;
- 5 - z_1 est égal à zéro ;
- z_2 est un nombre pouvant varier de 45 à 80.

9. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est exempte d'indium et/ou exempte d'arsenic.

10. Composition vitreuse telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition se présente sous la forme de fibre optique, de barreau laser de lentille optique, ou de hublot ou fenêtre optique.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 5 389 584 A (B.G. AITKEN ET AL.) 14 février 1995 * revendication 1 *	1-10
X	--- EP 0 775 674 A (CORNING INC) 28 mai 1997 * abrégé *	1-10
X	--- EP 0 775 675 A (CORNING INC) 28 mai 1997 * abrégé *	1-10
A	--- AITKEN B G ET AL: "RARE-EARTH-DOPED MULTICOMPONENT GE-BASED SULPHIDE GLASSES" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 213/214, 15 juin 1997, pages 281-287, XP000692026 -----	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
6 août 1998		Reedijk, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.